

1/1 WPAT

Title

Novel fluidised catalyst bed reactor for prodn. of 1, 2=di:chloroethane from ethylene comprises tube-enclosed nozzle sets producing opposing gas flows to promote intimate contact between reagents and catalyst increasing yield whilst avoiding catalyst agglomeration

Patent Data

Patent Family

WO9626003 A1 19960829 DW1996-40 B01J-008/24 Ger 19p * AP: 1995WO-EP01874 19950517
DE19505664 A1 19960829 DW1996-40 C07C-019/045 Ger 4p AP: 1995DE-1005664 19950220
ZA9601278 A 19961030 DW1996-49 C07C-000/00 Eng 12p AP: 1996ZA-0001278 19960219
AU9528810 A 19960911 DW1996-51 B01J-008/24 Eng FD: Based on WO9626003 A AP: 1995AU-0028810 19950517
DE19505664 C2 19961212 DW1997-03 C07C-019/045 Ger 6p AP: 1995DE-1005664 19950220
NO9703714 A 19970812 DW1997-46 B01J-000/00 Nor AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1997NO-0003714 19970812
EP-810902 A1 19971210 DW1998-03 B01J-008/24 Ger FD: Based on WO9626003 A, Based on WO9626003 A AP: 1995EP-0924203 19950517, 1995WO-EP01874 19950517
SK9701134 A3 19980114 DW1998-12 B01J-008/24 Slo AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1997SK-0001134 19950517
CZ9702657 A3 19980218 DW1998-13 B01J-008/24 Cze FD: Based on WO9626003 A AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1997CZ-0002657 19950517
BR9510383 A 19980602 DW1998-29 B01J-008/24 Por FD: Based on WO9626003 A AP: 1995BR-0010383 19950517, 1995WO-EP01874 19950517
EP-810902 B1 19981021 DW1998-46 B01J-008/24 Ger FD: Based on WO9626003 A, Based on WO9626003 A AP: 1995EP-0924203 19950517, 1995WO-EP01874 19950517
HUT077918 T 19981028 DW1998-50 B01J-008/24 Hun FD: Based on WO9626003 A AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1998HU-0001625 19950517
DE59504023 G 19981126 DW1999-02 B01J-008/24 Ger FD: Based on EP-810902 A, Based on WO9626003 A AP: 1995DE-5004023 19950517, 1995EP-0924203 19950517, 1995WO-EP01874 19950517
MX9706276 A1 19971101 DW1999-02 B01J-008/24 Spa AP: 1997MX-0006276 19970815
JP11500062 W 19990106 DW1999-11 B01J-008/24 Jpn 14p FD: Based on WO9626003 A AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1996JP-0525326 19950517
ES2126296 T3 19990316 DW1999-18 B01J-008/24 Spa FD: Based on EP-810902 A AP: 1995EP-0924203 19950517
AU-702305 B 19990218 DW1999-19 B01J-008/24 Eng FD: Previous Publ AU9528810 A, Based on WO9626003 A AP: 1995AU-0028810 19950517
KR98702341 A 19980715 DW1999-27 B01J-008/24 Kor FD: Based on WO9626003 A AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1997KR-0705738 19970820
RU2157726 C2 20001020 DW2001-05 B01J-008/24 Rus FD: Based on WO9626003 A AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1997RU-0116001 19950517
CN1175219 A 19980304 DW2002-08 Chi AP: 1995CN-0197689 19950517
CA2213446 C 20020129 DW2002-11 C07C-019/045 Eng FD: Based on WO9626003 A AP: 1995CA-2213446 19950517, 1995WO-EP01874 19950517
CZ-289342 B6 20020116 DW2002-15 B01J-008/24 Cze FD: Previous Publ CZ9702657 A, Based on WO9626003 A AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1997CZ-0002657 19950517
MX-200773 B 20010202 DW2002-24 B01J-008/24 Spa AP: 1997MX-0006276 19970815
SK-282850 B6 20021203 DW2002-82 Slo FD: Previous Publ SK9701134 A, Based on WO9626003 A AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1997SK-0001134 19950517
HU-221883 B1 20030228 DW2003-25 Hun FD: Previous Publ HUT077918 T, Based on WO9626003 A AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1998HU-0001625 19950517
RO-118119 B1 20030228 DW2003-27 Rum FD: Based on WO9626003 A AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1997RO-0001537 19950517
KR-368512 B 20030326 DW2003-53 B01J-008/24 Kor FD: Previous Publ KR98702341 A, Based on WO9626003 A AP: 1995WO-EP01874 19950517, 1997KR-0705738 19970820
CN1089026C C 20020814 DW2005-25 Chi AP: 1995CN-0197689 19950517

Priority n° 1995DE-1005664 19950220; 1995WO-EP01874 19950517

Covered countries 62

Publications count 28

Abstract

Basic Abstract

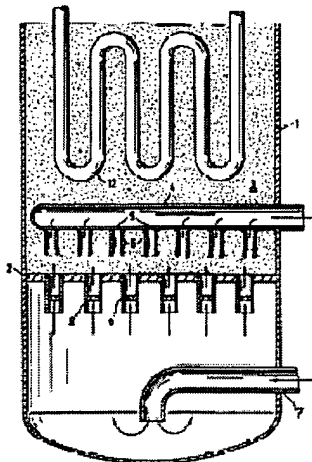
WO1996026003 A A novel oxychlorination reactor (1) has a lower boundary (2) under its fluidised catalyst bed (3). Over the boundary and within the bed, nozzles (5) of a gas distribution pipe (4) are spaced over the entire reactor cross section. The nozzles discharge into tubes (6) directed countercurrent to the fluidising gas flow. Further tubes (8) penetrate the boundary, beneath which is a gas supply pipe (7). The clear space between the upper and lower sets of tubes is suitably dimensioned as a mixing zone for reagents and catalyst. Also claimed is the use of the appts. for the conversion of ethylene using hydrogen chloride and oxygen, or an oxygen-containing gas, to 1, 2- dichloroethane. Pref. in the lower set of tubes, nozzles are set about one tube diameter above their lower ends and are below the boundary (2) penetrated by these tubes. The nozzles are pref. sufficiently removed from the upper ends to allow the flow to even out over the entire cross section of the tube. Similarly, the upper set of tubes (6) is sufficiently long that the flow becomes levelled over the tube (6) cross section. Pref. the upper nozzle (5) diameters differ, to ensure even distribution of gas introduced via the pipe (4), over the entire reactor cross section. The space between the ends of the tube sets (6, 8) is pref. dimensioned to avoid mutual erosion of the tubes (4, 6, 8) and the boundary (2) below.

USE: To react ethylene with hydrogen chloride in the presence of an oxidant gas, producing 1, 2-dichloroethane (ethylene dichloride or EDC). The hydrogen chloride in this case generally results from the thermal cracking of EDC to vinyl chloride.

ADVANTAGE: Oxychlorination may be carried out in a fluidised bed of catalyst comprising 50 micron substrate, e.g. alumina,

carrying copper chloride. The subject reactor is designed to minimise wear to its components, at the same reducing degradation of the substrate particles. Opposed flows are distributed evenly, promoting uniform mixing, and preventing local overheating which agglomerates the substrate, causing flow disturbance and blockages. A further benefit is the intimate contact of reagents and catalyst, promoting those reactions forming EDC. At the same time, side reactions reducing yield, e.g. ethylene combustion, are suppressed. A cost-saving flexibility in the numbers of tubes used in each set, is described.

Drawing



Patentee, Inventor

Patent assignee (FARH) HOECHST AG (VINN-) VINNOLIT MONOMER GMBH & CO KG

Inventor(s) KRUMBICK R; KRUMBOCK R; KRUMBOECK R

IPC B01J-008/24; C07C-017/15; B01J-008/18; C07C-017/156; C07C-019/045; C07C-017/00; C07C-019/00

Accession Codes

Number 1996-402166 [40]

Sec. No. C1996-126417

Codes

Manual Codes CPI: A01-D12 E10-H03C4 N02-D01

Derwent Classes A41 E16

Updates Codes

Basic update code 1996-40

Equiv. update code

1996-40; 1996-49; 1996-51; 1997-03; 1997-46; 1998-03; 1998-12; 1998-13; 1998-29; 1998-46; 1998-50; 1999-02; 1999-11; 1999-18; 1999-19; 1999-27; 2001-05; 2002-08; 2002-11; 2002-15; 2002-24; 2002-82; 2003-25; 2003-27; 2003-53; 2005-25

Others...

CPIM The Thomson Corp.

API Access. Nbr API 9653492

ICAA B01J-008/18 [2006-01 A - I R - -]; B01J-008/24 [2006-01 A - I R - -]; C07C-017/156 [2006-01 A - I R - -]; C07C-019/045 [

ICCA B01J-008/18 [2006 C - I R - -]; B01J-008/24 [2006 C - I R - -]; C07C-017/00 [2006 C - I R - -]; C07C-019/00 [2006 C L I .

Designated states

WO9626003 National States: AM AU BB BG BR BY CA CN CZ EE FI GE HU IS JP KG KP KR KZ LK LR LT LV MD MG MN MX NO NZ PL RO RU SE SG SI SK TJ TM TT UA UZ VN Regional States: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT KE LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG

EP-810902 Regional States: BE DE ES FR GB GR IT NL PT SE

EP-810902 Regional States: BE DE ES FR GB GR IT NL PT SE

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

B01J 8/24, C07C 17/15, 19/045

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/26003

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

29. August 1996 (29.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/01874

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. Mai 1995 (17.05.95)

(30) Prioritätsdaten:

195 05 664.7

20. Februar 1995 (20.02.95)

DE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-65926 Frankfurt am Main (DE).(72) Erfinder: KRUMBÖCK, Reinhard; Lohnerstrasse 40, D-84508
Burgkirchen (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN,
CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR,
LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SE,
SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UZ, VN, ARIPO Patent (KE,
MW, SD, SZ, UG), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI
Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Mit geänderten Ansprüchen.

(54) Title: DEVICE AND USE THEREOF FOR OXI-CHLORINATION

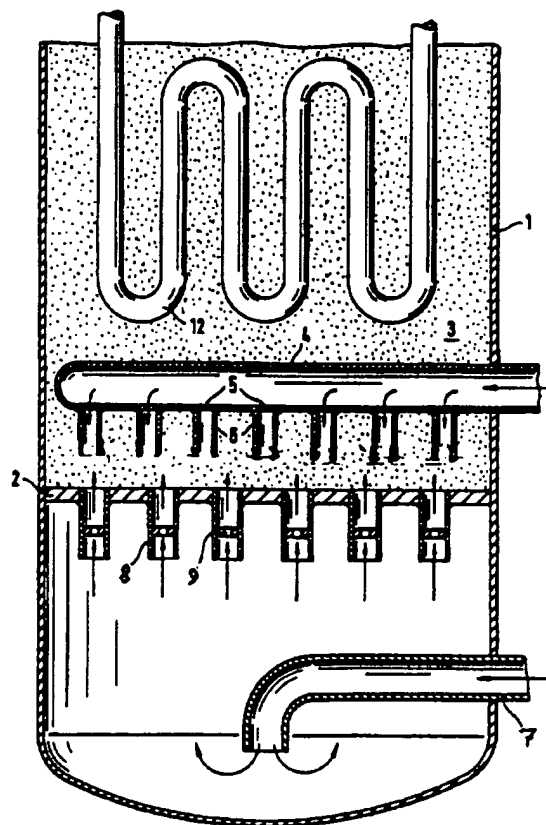
(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND IHRE VERWENDUNG ZUR OXICHLORIERUNG

(57) Abstract

The production of 1,2-dichloroethane from ethylene, hydrogen chloride and oxygen or an oxygen-containing gas (oxi-chlorination) is done advantageously in a reactor with a lower boundary for a catalyst-fluidised bed, a first gas inlet duct (distributor pipes) (4) being provided above the boundary within the catalyst-fluid bed. The first gas inlet duct is provided with nozzles (5) distributed over the entire cross-section of the reactor; these nozzles open out into pipes (6) which conduct the emerging gas stream in a direction essentially opposed to that of the gas stream which fluidises the catalyst after entering via a second gas inlet duct (7) below the boundary.

(57) Zusammenfassung

Die Herstellung von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen, Chlorwasserstoff und Sauerstoff beziehungsweise einem sauerstoffhaltigen Gas (Oxichlorierung) erfolgt vorteilhaft in einem Reaktor mit einer unteren Begrenzung für ein Katalysator-Fließbett, wobei oberhalb der Begrenzung und innerhalb des Katalysator-Fließbettes eine erste Gaseinleitung (Verteilerrohre) (4) angeordnet ist, die über den gesamten Querschnitt des Reaktors verteilt Düsen (5) enthält, wobei diese Düsen (5) in Rohre (6) münden, die den austretenden Gasstrom im wesentlichen entgegen dem Gasstrom führen, der den Katalysator fluidisiert, wobei dieser Gasstrom durch eine zweite Gaseinleitung (7) unterhalb der Begrenzung zugeführt wird.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

5 Vorrichtung und ihre Verwendung zur Oxichlorierung

Beschreibung

- 10 Unter "Oxichlorierung" wird die Umsetzung von Ethylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas verstanden, wobei 1,2-Dichlorethan (EDC) entsteht. Als Chlorwasserstoff wird hierbei üblicherweise der bei der thermischen
- 15 Spaltung von EDC zu Vinylchlorid anfallende Chlorwasserstoff genutzt.

- Für die Oxichlorierung werden unter anderem Katalysatoren eingesetzt, die auf staubfeinen Trägern
- 20 wie Aluminiumoxid Metallhalogenide, vorzugsweise Kupferchlorid, enthalten. Die Katalysatorteilchen haben hierbei einen mittleren Durchmesser von etwa 50 μm und bilden ein Fließbett aus, das entweder nur von den Reaktionsgasströmen, gegebenenfalls mit
- 25 Inertgasanteilen, oder zusätzlich von einem Kreislaufgasstrom getragen wird. Bei diesem Verfahren wird die Reaktionswärme im Fließbett verteilt und an Kühlflächen abgeführt, wodurch eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Fließbettreaktor erreicht wird.
- 30 Hierbei müssen die Katalysatorteilchen eine hohe Abriebfestigkeit besitzen. Diese Eigenschaft wird im wesentlichen durch das Trägermaterial gegeben, wofür neben dem bereits genannten Aluminiumoxid auch Kieselsäure, Kieselgur oder Bimsstein eingesetzt

- 2 -

- werden. Bei ungenügender Abriebfestigkeit werden die Katalysatorteilchen zerrieben, insbesondere durch die Gasstrahlen der Gaseinleitungsvorrichtung, und der so auftretende Katalysatorträgerstaub wird vom
- 5 aufwärtsgerichteten Gasstrom aus dem Oxichlorierungsreaktor ausgetragen. Hierdurch wird nicht nur ein Katalysatorverlust bewirkt, sondern auch eine erhöhte Abrasion in der Apparatur erzeugt.
- 10 Die Verwendung eines abriebfesten Trägermaterials bringt andererseits einen verstärkten Verschleiß der Gaseinleitvorrichtungen mit sich, der zu deren häufigem Auswechseln führt, was einen erheblichen Aufwand und zusätzliche Kosten durch die Produktionsunterbrechung
- 15 bedeutet.

Neben der erforderlichen Abwägung zwischen der Stabilität der Katalysatorteilchen und der dadurch bedingten Abrasion muß auch noch darauf geachtet

20 werden, daß die Katalysatorteilchen nicht agglomerieren, da hierdurch bedingte Verklumpungen zur Störung des Fließbettes führen. Die Folgen wären eine ungleichmäßige Temperaturverteilung im Fließbett mit entsprechend ungünstigerer Reaktionsführung sowie

25 gegebenenfalls Verstopfungen an Engstellen in der Apparatur, beispielsweise in Zyklonen zur Staubabscheidung oberhalb des Fließbettes oder in Fallrohren zur Rückführung des Staubes aus diesen Zyklonen in das Fließbett. Diese Verklumpungsneigung

30 hängt neben der Beschaffenheit des Katalysators und seiner Verteilung auf dem Katalysatorträger insbesondere von der Konzentration der Reaktionsgase im Fließbett ab.

- 3 -

- Aus WO 94/19099 ist eine Vorrichtung zur Oxichlorierung bekannt, die gekennzeichnet ist durch einen Reaktor 1, eine untere Begrenzung 2 für einen Fließbett-Katalysator 3, eine Gaseinleitung (Verteilerrohr) 4, die Düsen 5 enthält, wobei die Düsen 5 in Rohre 6 münden, die dem austretenden Gasstrom eine horizontale Komponente in der Strömungsrichtung verleihen, und eine Gaseinleitung 9 unterhalb der Begrenzung 2.
- 10 Bevorzugte Ausführungsformen richten sich darauf, daß die genannten Rohre, in die die Düsen münden, am Ende Lenkvorrichtungen mit Austrittsöffnungen enthalten, oder daß diese Rohre schräg nach oben oder in horizontaler Richtung oder schräg nach unten zeigen und
- 15 diese Rohre frei im Katalysatorbett enden, oder daß diese Rohre beziehungsweise die Austrittsöffnungen benachbarter Rohre so angeordnet sind, daß die ausströmenden Gasstrahlen nicht frontal aufeinandertreffen und/oder nicht ein benachbartes Rohr
- 20 treffen. Weitere bevorzugte Ausführungsformen richten sich darauf, daß durch die Begrenzung Rohre hindurchgeführt werden, in denen Düsen unterhalb der Begrenzung, aber oberhalb dem unteren Ende der durchgeführten Rohre angeordnet sind, wobei
- 25 vorzugsweise diese Düsen unterhalb der halben Länge der betreffenden Rohre angebracht sind, insbesondere in der Entfernung von etwa einem Durchmesser des Rohres vom unteren Ende.
- 30 Es wurde nun gefunden, daß diese bekannte Vorrichtung bei langem Betrieb und hohen Durchsätzen, also hohen Gasgeschwindigkeiten, in den Gaseinleitungsvorrichtungen einen gewissen Abrieb aufweisen. Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, daß dieser Abrieb nicht oder

- 4 -

nur in erheblich verringertem Umfang auftritt, wenn die Rohre, in welche die Düsen münden, den austretenden Gasstrom im wesentlichen entgegen dem Gasstrom führen, der den Katalysator in Form eines Fließbettes hält.

5

Die Erfindung betrifft somit eine Vorrichtung zur Oxichlorierung, gekennzeichnet durch

- einen Reaktor 1,
- eine untere Begrenzung 2 für ein Katalysator-
10 Fließbett 3,
- oberhalb der Begrenzung 2 und innerhalb des Katalysator-Fließbettes 3 eine Gaseinleitung (Verteilerrohre) 4, die über den gesamten Querschnitt des Reaktors 1 verteilt Düsen 5 enthält,
- 15 - wobei die Düsen 5 in Rohre 6 münden, die den austretenden Gasstrom im wesentlichen im Gegenstrom zu dem Gasstrom führen, der den Katalysator fluidisiert und
- eine Gaseinleitung 7 unterhalb der Begrenzung 2.

20

Vorteilhaft wird die erfindungsgemäße Vorrichtung so ausgestaltet, daß der Anzahl von Rohren 8 die gleiche Anzahl von Rohren 6 gleichmäßig über den Querschnitt eines Reaktors 1 verteilt gegenüber angeordnet ist.

- 25 Durch das Fluchten jeweils eines der Rohre 8 und 6 ist eine Zuordnung der Mengen miteinander reagierender Gase aus den Rohren 8 und 6 in besonderem Maße gegeben.

In einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen
30 Vorrichtung liegen sich eine gleiche Anzahl von Rohren 8 und 6 versetzt gegenüber. Diese Geometrie bewirkt eine möglichst geringe Erosion der Rohre 6 durch den aus den Rohren 8 aufsteigenden Gasstrom. Weiters erreicht man mit dieser Anordnung, daß die aus

35

- 5 -

den Rohren 8 und 6 in das Katalysator-Fließbett 3 eintretenden Reaktanden sofort einem innigen Kontakt mit dem Katalysator ausgesetzt sind. Dadurch wird die gewünschte Reaktion in Richtung Bildung von EDC
5 begünstigt und Nebenreaktionen, wie zum Beispiel die Verbrennung des Ethylens mit dem Sauerstoff, zurückgedrängt.

10 Eine weitere Ausführungsform dieser Vorrichtung läßt für ihre Auslegung und Konstruktion größere Freiräume zu. Hierbei ist die Anzahl der Rohre 6 von der Anzahl der Rohre 8 verschieden. Wichtig ist aber auch hier die möglichst gleichmäßige Verteilung dieser Rohre über den Querschnitt des Reaktors 1. Diese Form ergibt die
15 Möglichkeit, die Anzahl der Rohre 6 in einem vorhandenen Reaktor zu verändern, ohne zugleich die Rohre 8 anzupassen, was einen hohen Aufwand bedeuten würde.

20 Die Erfindung wird in dem folgenden Beispiel noch näher erläutert.

Beispiel

25

Es wird eine Apparatur gemäß Figur 1 verwendet. In einen Reaktor 1 von 2,8 m Durchmesser und 26 m Höhe werden die auf 160 °C vorgewärmten Reaktanden gasförmig eingeleitet. Eine Mischung aus 5974 kg/h

30

Chlorwasserstoff und 1417 kg/h Sauerstoff strömt durch die Gaseinleitung 4 über die Düsen 5 und die Rohre 6 in das Katalysator-Fließbett 3. Die Düsen 5 besitzen verschiedene Durchmesser, damit eine möglichst gleichmäßige Gasverteilung auf alle Düsen 5 und somit

35

- 6 -

über den Querschnitt des Reaktors 1 erreicht wird. Der Durchmesser der Düsen 5 vergrößert sich stromabwärts der Gaseinleitung 4 von 8,6 mm auf 9,3 mm und weiter auf 10 mm, um die verschiedenen Druckverluste entlang der Gaseinleitung bis zu den jeweiligen Düsen 5 zu kompensieren. Die Rohre 6 mit einem Innendurchmesser von 40 mm haben eine Länge von 300 mm. 2380 kg/h Ethylen fließen über die Gaseinleitung 7 und die Rohre 8 mit den Düsen 9 durch die untere Begrenzung 2.

Im Reaktor 1 befindet sich als Katalysator Kupfer-(II)-chlorid auf einem Aluminiumoxid-Träger in der Form eines Katalysator-Fließbettes 3. In dieses Fließbett werden die obengenannten Reaktanden eingeführt. Zur Fluidisierung des Fließbettes strömt zusätzlich ein Kreisgasstrom von 8780 kg/h über die Gaseinleitung 7 und die Rohre 8 durch die untere Begrenzung 2 in den Reaktor 1. Die oberen Enden der Rohre 8 sind bündig mit der unteren Begrenzung 2. Der Abstand zwischen dieser unteren Begrenzung und den unteren Enden der Rohre 6 beträgt 400 mm. In diesem Abschnitt werden die Reaktanden über den Reaktorquerschnitt verteilt, und es bilden sich Mischungszonen zwischen den einzelnen Reaktanden und dem Katalysator. Ethylen und Kreisgas strömen im Reaktor von unten nach oben. Auf diesem Weg treffen sie auf den Chlorwasserstoff und Sauerstoff und reagieren unter Mitwirkung des vorhandenen Katalysators zu EDC und Wasser. Die dabei auftretende Reaktionswärme von 238,5 kJ/mol wird über das Katalysator-Fließbett 3 an die Kühlschlange 12 abgeführt, in der Wasser bei 183 °C verdampft. Die Reaktionstemperatur beträgt 225 °C bei einem Überdruck von 3,2 bar im Reaktor. Der Gasstrom am Reaktorkopf, bestehend aus den Reaktionsprodukten und dem Kreisgas, verläßt den Reaktor 1 über drei Zyklone

- 7 -

zur weiteren Verarbeitung (nicht in der Figur
dargestellt). Die drei in Reihe geschalteten Zyklone
dienen zur Abscheidung des mitgerissenen
Katalysatorstaubes aus dem Gasstrom am Reaktorkopf
5 oberhalb des Katalysator-Fließbettes.

10

15

20

25

30

35

- 8 -

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Oxichlorierung, gekennzeichnet durch
- 5 - einen Reaktor (1),
- eine untere Begrenzung (2) für ein Katalysator-
 Fließbett (3),
- oberhalb der Begrenzung (2) und innerhalb des
 Katalysator-Fließbettes (3) eine Gaseinleitung
- 10 (Verteilerrohre) (4), die über den gesamten
 Querschnitt des Reaktors (1) verteilt Düsen (5)
 enthält,
- wobei die Düsen (5) in Rohre (6) münden, die den
 austretenden Gasstrom im wesentlichen im
- 15 Gegenstrom zu dem Gasstrom führen, der den
 Katalysator fluidisiert und
- eine Gaseinleitung (7) unterhalb der
 Begrenzung (2).
- 20 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch
 durch die Begrenzung (2) hindurchgeführte Rohre (8),
 in denen Düsen (9) unterhalb der Begrenzung (2),
 aber oberhalb dem unteren Ende von (8) angeordnet
 sind.
- 25 3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Düsen (9) in einem so großen Abstand vom
 oberen Ende der Rohre (8) angebracht sind, daß sich
 die nach oben gerichtete Strömungsgeschwindigkeit
- 30 der Gasstrahlen aus den Düsen (9) bis zum oberen
 Ende der Rohre (8) über den jeweiligen Querschnitt
 eines Rohres (8) verhältnismäßig hat.
- 35

- 9 -

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen (9) in der Entfernung von etwa einem Durchmesser der Rohre (8) vom unteren Ende der Rohre (8) angebracht sind.
- 5
5. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der Rohre (6) so groß ist, daß sich die nach unten gerichtete Strömungsgeschwindigkeit der Gasstrahlen aus den Düsen (5) bis zum unteren Ende der Rohre (6) über den jeweiligen Querschnitt eines Rohres (6) verleichmäßig hat.
- 10
6. Vorrichtungen nach den Ansprüchen 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen (5) unterschiedliche Durchmesser haben, damit die über die Gaseinleitung (4) geführte Gasmenge gleichmäßig über den Querschnitt des Reaktors (1) verteilt wird.
- 15
7. Vorrichtungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Raum zwischen den oberen Enden der Rohre (8) und den unteren Enden der Rohre (6) eine Mischzone bildet, die so groß bemessen ist, daß einerseits die Vermischung der Reaktanden mit dem Katalysator hier bereits stattfinden kann und daß andererseits eine hohe gegenseitige erosive Beanspruchung der Rohre (4, 6, 8) sowie der unteren Begrenzung (2) nicht mehr gegeben ist.
- 20
- 25
- 30 8. Verwendung der Vorrichtungen nach den Ansprüchen 1 bis 7 für die Umsetzung von Ethylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas zu 1,2-Dichlorethan.

-10-

GEÄNDERTE ANSPRUCHE

[beim Internationalen Büro am 4. Dezember 1995 (4.12.95)
eingegangen ursprüngliche Ansprüche 1 und 7 geändert;
alle weiteren Ansprüche unverändert (2 seiten)]

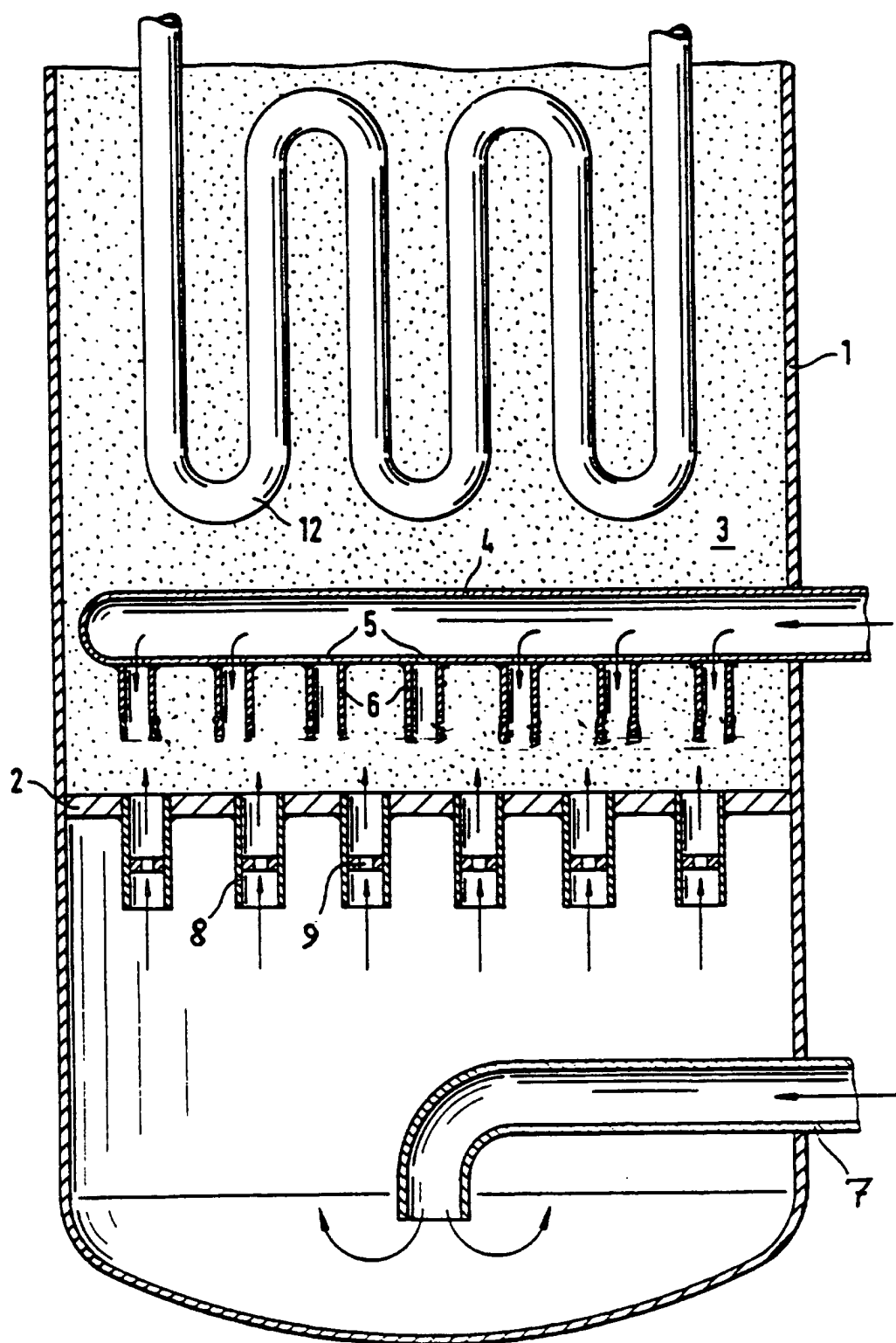
1. Vorrichtung zur Oxichlorierung, gekennzeichnet durch
 - einen Reaktor (1),
 - eine untere Begrenzung (2) für ein Katalysator-Fließbett (3),
 - 5 - oberhalb der Begrenzung (2) und innerhalb des Katalysator-Fließbettes (3) eine Gaseinleitung (Verteilerrohre) (4), die über den gesamten Querschnitt des Reaktors (1) verteilt Düsen (5) enthält,
 - 10 - wobei die Düsen (5) in Rohre (6) münden, die den austretenden Gasstrom im wesentlichen im Gegenstrom zu dem Gasstrom führen, der den Katalysator fluidisiert,
 - eine Gaseinleitung (7) unterhalb der
 - 15 Begrenzung (2) und
 - durch die Begrenzung (2) hindurchgeführte Rohre (8),
 - wobei der Raum zwischen den oberen Enden der Rohre (8) und den unteren Enden der Rohre (6) eine
 - 20 Mischzone bildet, die so groß bemessen ist, daß die Vermischung der jeweils aus diesen Rohren austretenden Reaktanden mit dem Katalysator hier bereits stattfinden kann.
- 25 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch durch die Begrenzung (2) hindurchgeführte Rohre (8), in denen Düsen (9) unterhalb der Begrenzung (2), aber oberhalb dem unteren Ende von (8) angeordnet sind.
- 30 3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen (9) in einem so großen Abstand vom oberen Ende der Rohre (8) angebracht sind, daß sich die nach oben gerichtete Strömungsgeschwindigkeit
- 35 der Gasstrahlen aus den Düsen (9) bis zum oberen

Ende der Rohre (8) über den jeweiligen Querschnitt eines Rohres (8) vergleichmäßig hat.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen (9) in der Entfernung von etwa einem Durchmesser der Rohre (8) vom unteren Ende der Rohre (8) angebracht sind.
5. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der Rohre (6) so groß ist, daß sich die nach unten gerichtete Strömungsgeschwindigkeit der Gasstrahlen aus den Düsen (5) bis zum unteren Ende der Rohre (6) über den jeweiligen Querschnitt eines Rohres (6) vergleichmäßig hat.
6. Vorrichtungen nach den Ansprüchen 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen (5) unterschiedliche Durchmesser haben, damit die über die Gaseinleitung (4) geführte Gasmenge gleichmäßig über den Querschnitt des Reaktors (1) verteilt wird.
7. Vorrichtungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Raum zwischen den oberen Enden der Rohre (8) und den unteren Enden der Rohre (6) so bemessen ist, daß eine hohe gegenseitige erosive Beanspruchung der Rohre (4, 6, 8) sowie der unteren Begrenzung (2) nicht gegeben ist.
8. Verwendung der Vorrichtungen nach den Ansprüchen 1 bis 7 für die Umsetzung von Ethylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas zu 1,2-Dichlorethan.

1/1

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Dema internationale No
PCT/EP 95/01874

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

IPC 6 : B01J 8/24, C07C 17/15, C07C 19/045

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

IPC 6 : B01J, C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie : Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents

no. des revendications visées

X	EP, A1, 0446379 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 18 september1991, (18.09.91), Page 4, Line 9 - Line 38; Page 6, Line 34 - Line 44, Figures 1,3,4 Abstract	1, 5-7
Y	---	2-4,8
X	GB , A, 1265770 (MONSANTO COMPAGNY), 8 March 1972 (08.03.72), Page 2, Line 100 - Line 120, Figures 1-4, Claim 1	1,5,7
Y	---	2-4,8
Y	WO, A1, 9419099 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 1 September 1994 (01.09.94), Figures 1,3 Claims 1,5-6, Abstract	2-4,8
A	EP, A1, 0320904 (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21 June 1989 (21.06.89), Figures 1-4, Claim 1. Abstract.	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 October 1995 (10.10.95)

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14 November 1995 (14.11.95)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale: Fonctionnaire autorisé

EUROPEAN PATENT OFFICE

SI 12791

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

28/08/95

International application No.
PCT/EP 95/01874

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0446379	18/09/91	DE-D, T- 69007965 JP-C- 1168949 JP-A- 56013005 JP-B- 58001963 KR-B- 9407528 SU-A- 1829957 ES-T- 2051025 JP-A- 3120247 WO-A- 9104961 JP-A- 3123767	03/11/94 30/09/83 07/02/81 13/01/83 19/08/94 23/07/93 01/06/94 22/05/91 18/04/91 27/05/91
GB-A- 1265770	08/03/72	NONE	
WO-A1- 9419099	01/09/94	NONE	
EP-A1- 0320904	21/06/89	DE-A- 3877730 JP-A- 2000258 US-A- 4801731	04/03/93 05/01/90 31/01/89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01874

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: B01J 8/24, C07C 17/15, C07C 19/045

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Rechnermier Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: B01J, C07C

Rechnerte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beur. Anspruch Nr.
X	EP, A1, 0446379 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 18 September 1991 (18.09.91), Seite 4, Zeile 9 - Zeile 38; Seite 6, Zeile 34 - Zeile 44, Figuren 1,3,4, Zusammenfassung	1,5-7
Y	--	2-4,8
X	GB, A, 1265770 (MONSANTO COMPANY), 8 März 1972 (08.03.72), Seite 2, Zeile 100 - Zeile 120, Figuren 1-4, Anspruch 1	1,5,7
Y	--	2-4,8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10 Oktober 1995

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

14.11.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel.: +31-701 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: +31-701 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

ULF NYSTRÖM

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01874

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO, A1, 9419099 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 1 September 1994 (01.09.94), Figuren 1,3, Ansprüche 1,5-6, Zusammenfassung --	2-4,8
A	EP, A1, 0320904 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), 21 Juni 1989 (21.06.89), Figuren 1-4, Anspruch 1, Zusammenfassung -----	1

St 12791

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTAngaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
28/08/95

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01874

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0446379	18/09/91	DE-D, T- 69007965	03/11/94
		JP-C- 1168949	30/09/83
		JP-A- 56013005	07/02/81
		JP-B- 58001963	13/01/83
		KR-B- 9407528	19/08/94
		SU-A- 1829957	23/07/93
		ES-T- 2051025	01/06/94
		JP-A- 3120247	22/05/91
		WO-A- 9104961	18/04/91
		JP-A- 3123767	27/05/91
GB-A- 1265770	08/03/72	KEINE	
WO-A1- 9419099	01/09/94	KEINE	
EP-A1- 0320904	21/06/89	DE-A- 3877730	04/03/93
		JP-A- 2000258	05/01/90
		US-A- 4801731	31/01/89